

REC'D 06 APR 2001

WIPO

PC

PCT/JP01/01023

14.02.01

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

JPO1/1023

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

2000年 5月11日

出願番号

Application Number:

特願2000-137995

出願人

Applicant(s):

谷岡 明彦

出光石油化学株式会社

091-926271

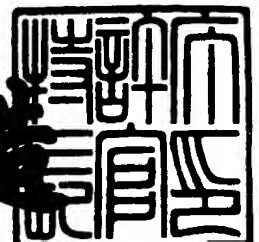
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2001年 3月23日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



【書類名】 特許願
【整理番号】 IP2600
【提出日】 平成12年 5月11日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 H01M 8/10
【発明の名称】 高分子電解質、高分子電解質膜及び燃料電池
【請求項の数】 9

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区石川町 2 - 3 - 1 6 - 4 1 7

【氏名】 谷岡 明彦

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1

【氏名】 世良 正憲

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1

【氏名】 鞆津 典夫

【特許出願人】

【住所又は居所】 東京都大田区石川町 2 - 3 - 1 6 - 4 1 7

【氏名又は名称】 谷岡 明彦

【特許出願人】

【氏名又は名称】 出光石油化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100078732

【弁理士】

【氏名又は名称】 大谷 保

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000- 37509

【出願日】 平成12年 2月16日

特2000-137995

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003171

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0000936

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高分子電解質、高分子電解質膜及び燃料電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 シンジオタクチック構造を有するポリスチレン類を少なくとも含み、かつイオン交換能を有することを特徴とする高分子電解質。

【請求項 2】 シンジオタクチック構造を有するポリスチレン類以外のイオン交換基が導入された熱可塑性樹脂及びイオン交換基をもたないシンジタクチック構造を有するポリスチレン類を含む請求項 1 記載の高分子電解質。

【請求項 3】 さらに、イオン交換基をもたない他の熱可塑性樹脂を含む請求項 2 記載の高分子電解質。

【請求項 4】 シンジオタクチック構造を有しかつイオン交換基が導入されたポリスチレン類を少なくとも含有する熱可塑性樹脂を含む請求項 1 記載の高分子電解質。

【請求項 5】 さらに、イオン交換基をもたない熱可塑性樹脂を含む請求項 4 記載の高分子電解質。

【請求項 6】 イオン交換基がスルホン酸基である請求項 2 ないし 5 のいずれかに記載の高分子電解質。

【請求項 7】 請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載の高分子電解質を製膜してなる高分子電解質膜。

【請求項 8】 高分子電解質を溶液キャスト法、溶融プレス法又は溶融押出法により製膜してなる請求項 7 記載の高分子電解質膜。

【請求項 9】 請求項 7 又は 8 記載の高分子電解質膜を装着してなる燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】

本発明は、高分子電解質、それを用いた高分子電解質膜及び燃料電池に関する。さらに詳しくは、本発明は、燃料電池を始め、海水からの製塩や廃液からの酸の回収などに好適に用いられる長期安定性の良い安価な高分子電解質、それを製

膜してなる高分子電解質膜及びこの高分子電解質膜を装着した燃料電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、環境問題から新エネルギー技術が脚光を浴びており、この新エネルギー技術の一つとして燃料電池が注目されている。この燃料電池は、水素と酸素を電気化学的に反応させることにより、化学エネルギーを電気エネルギーに変換するものであって、エネルギーの利用効率が高く、そして電解質の種類に応じてリン酸型、熔融炭酸塩型、固体酸化物型、固体高分子型などのタイプがある。水素源としては、メタノールや天然ガスなどが用いられ、装置内で水素に改質される。

このような燃料電池の中で、固体高分子型燃料電池は、電解質に高分子電解質からなる膜（高分子イオン交換膜）を用いたものであって、構造が簡単で、メンテナンスが容易であるなどの特徴を有し、特に自動車用の燃料電池として有望視されている。

【0003】

ところで、高分子電解質としては、一般的に、スチレン系樹脂のスルホン化体や、スルホン酸基をもつフッ素系樹脂、例えば「ナフィオン」（デュポン社製、登録商標）などが知られている。スチレン系樹脂のスルホン化体は、ジビニルベンゼンを共重合させることによって、含水時の膜形状を維持し、かつ樹脂中に高分子電解質として必要な適度な空孔を形成することに特徴がある。しかしながら、このスチレン-ジビニルベンゼン共重合体は、長期の安定性に劣るという欠点を有している。これは、長期使用の間に、架橋部位において架橋に寄与せずに、樹脂中に残留したジビニルベンゼンに起因する劣化が起こり、樹脂構造が変化するためであるといわれている。このジビニルベンゼンを使用しない場合には、スルホン化したものは水分によってゲル化し、膜形状を保持することができない。

一方、スルホン酸基をもつフッ素系樹脂は、ベース樹脂がフッ素系樹脂であるために、極めて高価であるという問題を有すると、廃棄時の環境への配慮も必要

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような状況下で、燃料電池などに好適に用いられる長期安定性の良い安価な高分子電解質、それを製膜してなる高分子電解質膜及びこの高分子電解質膜を装着した燃料電池を提供することを目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、シジオタクチック構造を有するポリスチレン類を用い、樹脂に結晶化の機能をもたせることで、樹脂中に高分子電解質として必要な空孔を効果的に形成し得る上、イオン交換基を導入し、水に浸しても膜形状を保持し得ること、そして該シンジオタクチック構造を有するポリスチレン類は、フッ素系樹脂に比べて安価であり、しかもそれを用いることで、耐薬品性や耐熱性の向上が図れることを見出した。また、この高分子電解質からなる電解質膜は、電気伝導性が良好であるとともに、水透過性が小さく、燃料電池用途に適していることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、

- (1) シンジオタクチック構造を有するポリスチレン類を少なくとも含み、かつイオン交換能を有することを特徴とする高分子電解質、
- (2) 上記高分子電解質を製膜してなる高分子電解質膜、及び
- (3) 上記高分子電解質膜を装着してなる燃料電池、

を提供するものである。



【0006】

【発明の実施の形態】

本発明の高分子電解質は、シンジオタクチック構造を有するポリスチレン類を含み、かつイオン交換能を有するものである。

この高分子電解質に含まれるシンジオタクチック構造を有するポリスチレン類におけるシンジオタクチック構造とは、立体化学構造がシンジオタクチック構造、すなわち炭素-炭素結合から形成される主鎖に対して側鎖であるフェニル基や置換フェニル基が交互に反対方向に位置する立体構造を有するものであり、その

タクティシティーは同位体炭素による核磁気共鳴法 (^{13}C -NMR法) により定量される。 ^{13}C -NMR法により測定されるタクティシティーは、連続する複数個の構成単位の存在割合、例えば2個の場合はダイアッド、3個の場合はトリアッド、5個の場合はペンタッドによって示すことができるが、本発明に言うシンジオタクチック構造を有するポリスチレン類とは、通常はラセミダイアッドで75%以上、好ましくは85%以上、若しくはラセミペンタッドで30%以上、好ましくは50%以上のシンジオタクティシティーを有するポリスチレン、ポリ(アルキルスチレン)、ポリ(ハロゲン化スチレン)、ポリ(ハロゲン化アルキルスチレン)、ポリ(アルコキシスチレン)、ポリ(ビニル安息香酸エステル)、これらの水素化重合体及びこれらの混合物、あるいはこれらを主成分とする共重合体を指称する。なお、ここでポリ(アルキルスチレン)としては、ポリ(メチルスチレン)、ポリ(エチルスチレン)、ポリ(イソプロピルスチレン)、ポリ(ターシャリーブチルスチレン)、ポリ(フェニルスチレン)、ポリ(ビニルナフタレン)、ポリ(ビニルスチレン)などがあり、ポリ(ハロゲン化スチレン)としては、ポリ(クロロスチレン)、ポリ(ブロモスチレン)、ポリ(フルオロスチレン)などがある。また、ポリ(ハロゲン化アルキルスチレン)としては、ポリ(クロロメチルスチレン)など、また、ポリ(アルコキシスチレン)としては、ポリ(メトキシスチレン)、ポリ(エトキシスチレン)などがある。

これらのうち特に好ましいものとしては、ポリスチレン、ポリ(p-メチルスチレン)、ポリ(m-メチルスチレン)、ポリ(p-ターシャリーブチルスチレン)、ポリ(p-クロロスチレン)、ポリ(m-クロロスチレン)、ポリ(p-フルオロスチレン)、水素化ポリスチレン及びこれ等の構成単位を含む共重合体が挙げられる。

【0007】

このポリスチレン類は、分子量について特に制限はないが、重量平均分子量が好ましくは10000以上、さらに好ましくは50000以上である。また、分子量分布についてもその広狭は制約がなく、様々なものを充当することが可能である。ここで、重量平均分子量が10000未満のものでは、得られる高分子電解質の熱的性質、機械的性質が低下する場合があります好ましくない。

このようなシンジオタクチック構造を有するポリスチレン類は、例えば不活性炭化水素溶媒中、又は溶媒の不存在下に、チタン化合物及び水とトリアルキルアルミニウムの縮合生成物を触媒として、スチレン系単量体（上記ポリスチレン類に対応する単量体）を重合することにより製造することができる（特開昭62-187708号公報）。また、ポリ（ハロゲン化アルキルスチレン）については特開平1-46912号公報、上記水素化重合体は特開平1-178505号公報記載の方法などにより得ることができる。

【0008】

本発明の高分子電解質は、上記のシンジオタクチック構造を有するポリスチレン類（以下、SPSと略記することがある）を必須成分として含有するものであり、その含有形態としては、イオン交換基が導入されたSPSを含有してもよく、イオン交換基をもたないSPSを含有してもよい。したがって、本発明の高分子電解質においては、二つの態様、すなわち（1）SPS以外のイオン交換基が導入された熱可塑性樹脂と、イオン交換基をもたないSPS及び所望により用いられるイオン交換基をもたない他の熱可塑性樹脂を含むもの、（2）イオン交換基が導入されたSPSを少なくとも含有する熱可塑性樹脂及び所望により用いられるイオン交換基をもたない熱可塑性樹脂を含むものを挙げることができる。

【0009】

上記（1）、（2）の態様におけるSPS以外の熱可塑性樹脂の種類については特に制限はなく、様々なものを用いることができる。このSPS以外の熱可塑

樹脂としては、ポリスチレン、ポリビニルピリジン、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、AS樹脂、ABS樹脂などのスチレン系重合体、PET（ポリエチレンテレフタレート）などのポリエステル、PC（ポリカーボネート）、PPO（ポリフェニレンエーテル）、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンなどのポリエーテル、ポリアミド、PPS（ポリフェニレンスルフィド）、ポリオキシメチレンなどの縮合系重合体、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、ポリメチルメタクリレートなどのアクリル系重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテンなどのポリオレフィン、ポリテトラフルオロエチレン、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン

共重合体などのポリフルオロオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンなどの含ハロゲンビニル化合物重合体や、室温にてゴム弾性を有するエラストマー（ゴム）、例えば、SEBS、SEPS、SBR、ABSゴムなどのスチレン系化合物を含むゴム、天然ゴム、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリイソプチレン、ネオプレン、アクリルゴム、ウレタンゴム、シリコンゴム、ポリエーテルエステルゴム、ポリエステルエステルゴム、オレフィン系ゴム（エラストマー）、具体的にはエチレン-プロピレン共重合体ゴム、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体ゴム、エチレン-ブテン共重合体ゴム、エチレン-ヘキセン共重合体ゴム、エチレン-オクテン共重合体ゴム、エチレン-スチレン共重合体ゴムなどのエチレンと α -オレフィンや芳香族ビニル、ジエンなどとの共重合体ゴムなどを挙げることができる。

【0010】

前記（１）の態様において、SPS以外のイオン交換基が導入された熱可塑性樹脂としては、イオン交換基が導入された上記熱可塑性樹脂を単独で用いてもよく、二種以上組み合わせて用いてもよいが、特にイオン交換基が導入されたアタックチックポリスチレンが好適である。また、所望により用いられるSPS以外のイオン交換基をもたない熱可塑性樹脂としては、上記熱可塑性樹脂を単独で用いてもよく、二種以上組み合わせて用いてもよい。

一方、前記（２）の態様において、イオン交換基が導入されたSPSを少なくとも含有する熱可塑性樹脂としては、イオン交換基が導入されたSPSを単独で用いてもよく、あるいはイオン交換基が導入されたSPSと、イオン交換基が導入されたあるいはイオン交換基をもたない上記熱可塑性樹脂一種以上を併用してもよい。また、所望により用いられるイオン交換基をもたない熱可塑性樹脂としては、上記熱可塑性樹脂及びSPSの中から選ばれた一種を用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0011】

本発明において、SPS又はSPS以外の熱可塑性樹脂に導入されるイオン交換基としては、陽イオン交換基及び陰イオン交換基のいずれであってもよく、例えば、カルボン酸基、オレフィン酸基、リン酸基、第四級アンモニウム塩、一級、二

級、三級アミン基などが挙げられるが、これらの中で、スルホン酸基が特に好ましい。

S P S 又は S P S 以外の熱可塑性樹脂にスルホン酸基を導入する方法としては特に制限はなく、従来公知の方法をいずれも用いることができる。例えば、濃硫酸中でポリマーを加熱する方法や、クロルスルホン酸とポリマーを反応させる方法などが挙げられる。

【 0 0 1 2 】

本発明の高分子電解質は、前述のように S P S を必須成分として含むものであり、これにより、イオン交換基を導入し、水に浸しても膜形状を保持し得る上、樹脂中に高分子電解質として必要な空孔を効果的に形成することができる。高分子電解質における該 S P S の含有量は、0. 1 重量%以上であるのが好ましい。この量が0. 1 重量%未満では水に浸した場合、膜形状が保持されないおそれがある上、樹脂中に高分子電解質として必要な空孔を効果的に形成することができない場合がある。S P S のより好ましい含有量は1 0 ～ 9 0 重量%であり、特に1 5 ～ 7 5 重量%の範囲が好ましい。

【 0 0 1 3 】

本発明の高分子電解質には、本発明の目的が損なわれない範囲で、所望により、従来高分子電解質に通常使用されている各種添加剤、例えば可塑剤、安定剤、離型剤などを含有させることができる。

また、本発明の高分子電解質には、電解質としての機能を向上させるため、金属触媒や金属酸化物などの無機物質を配合することができ、使用上必要に応じて触媒としては特に制限はないが、白金、金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウムなどが挙げられ、これらを一種あるいは複数種組み合わせて配合することができる。配合量は特に制限はないが、高分子電解質に対して0. 0 1 ～ 8 0 重量%配合することが好ましい。

【 0 0 1 4 】

また、金属酸化物としては特に制限はないが、シリカ (SiO_2)、チタニア (TiO_2)、アルミナ (Al_2O_3)、ジルコニア (ZrO_2)、マグネシア (MgO)、酸化スズ (SnO_2)、イットリア (Y_2O_3) などが挙げられる

。上記金属酸化物の配合量としては特に制限はないが、高分子電解質に対して0.01～50重量%であることが好ましい。

このような無機物質としては、上記金属酸化物から選択される少なくとも一種を構成要素とするものが好適なものとして用いられ、このようなものとして、特に、シリカゲル、合成ゼオライト、アルミナゲル、チタニアゲル、ジルコニアゲル、イットリアゲルが好ましく用いられる。これらの無機物は一種あるいは複数種組み合わせて配合することができる。

上記金属酸化物の形状については特に制限はなく、微細粒子状、繊維状等いずれの形状でもよい。また、上記金属酸化物は、表面から内部にかけて無数の細孔を有する無機多孔質粒子であってもよい。

【0015】

本発明の高分子電解質は、燃料電池を初め、レドックス・フロー電池、海水からの製塩、水処理、廃液からの酸や有機物の回収、電解による苛性ソーダの製造などに好適に用いられる。

本発明の高分子電解質膜は、前記の高分子電解質を製膜してなるものであり、この製膜方法としては特に制限はないが、例えば高分子電解質を溶液状態より製膜する溶液キャスト法、あるいは溶融状態より製膜する溶融プレス法又は溶融押出し法を好ましく用いることができる。また、高分子電解質を溶融状態より製膜したのち、延伸処理及び／又は熱処理及び／又は溶剤処理する方法、熱可塑性樹脂を溶融状態により製膜したのち、延伸処理して得られた膜に、高分子電解質の溶液を含浸させ、次いで溶媒を除去する方法、SPSを少なくとも含む膜を化学的に処理し直接電解質を含有する膜を形成する方法なども用いることができる。

溶液キャスト法においては、例えば適当な溶媒中に該高分子電解質を含む溶液を、ガラス板やステンレス鋼板などの金属板などからなる基材上に流延塗布し、その後溶媒を除去することにより製膜することができる。基材は特に制限されず、表面が平滑なものであっても凹凸を有するものであってもよい。

【0016】

この溶液キャスト法においては製膜に用いる溶媒は、本発明の高分子電解質を溶

解し、その後に除去し得るものであるならば特に制限はないが、溶解度パラメータ（SP値）が $7 \sim 10 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ のものが望ましい。溶媒の例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クロロベンゼン、ブロモベンゼン、ジクロロベンゼン（オルト体、メタ体、パラ体）、トリクロロベンゼン（1, 2, 4-トリクロロベンゼンなど）などの芳香族化合物、デカリン（シス体、トランス体）、メチレンクロライド、クロロホルム、四塩化炭素、アセトン、ジエチルケトン、メチルエチルケトンなどの非芳香族化合物が挙げられる。これら溶媒は二種以上を併用してもよい。使用量も本発明の高分子電解質を溶解し得る量であれば特に制限を受けない。

【0017】

溶解温度は、対象とする電解質の組成や使用する溶媒の種類などに影響を受けるが、1, 2, 4-トリクロロベンゼンの場合には 100°C 以上、好ましくは 120°C 以上、さらに好ましくは 150°C 以上で溶解することが望ましい。

溶解濃度に特に制限はないが、電解質濃度として0.01～50重量%が望ましい。この範囲を逸脱すると所望の電解質膜としての性状が得られないことがある。

また、溶媒除去時の熱処理濃度は、使用する溶媒の種類などに影響を受けるが、 $-50 \sim 200^{\circ}\text{C}$ であることが望ましい。この範囲を逸脱すると所望の電解質膜としての性状が得られないことがある。溶媒の脱離手法としては真空下で行う方法や、気流中に放置する手法が挙げられる。

本発明の高分子電解質膜の厚みとしては特に制限はないが、 $5 \sim 1000 \mu\text{m}$ の範囲が好ましく、 $10 \sim 200 \mu\text{m}$ の範囲が更に好ましい。この厚みが $5 \mu\text{m}$ 未満では実用に耐える膜の強度が得られないおそれがあり、一方 $1000 \mu\text{m}$ を超えると膜抵抗が大きくなり、燃料電池に使用した際には発電性能が低下する原因となることがある。この膜厚は、溶液キャスト法では溶液濃度あるいは基板上への塗布厚により制御することができ、溶融プレス法あるいは溶融押出し法ではスパーサー厚、ダイギャップ、引き取り速度などにより制御することができる。

この高分子電解質膜には、所望により補強材として織布などを用いることがで

きる。

ところで、燃料電池とは、燃料（水素ほか）と酸素（空気でも可）の補給と生成物（主として水）の排出を連続的に行うことで、電気を連続して発生させる装置であり、水素源として、水素そのものを用いる以外に各種の炭化水素系燃料（天然ガス、メタン、アルコール等）を改良して得られる水素を用いることができる。

また、燃料電池は、電極、電解質、燃料の供給、生成物の排出装置などからなり、電極には電極活物質が設けられている。

電解質には、高分子電解質膜などが使用され、電気伝導性が要求される。また、高分子電解質膜を用いた固体高分子型燃料電池では、高分子電解質膜の水管理が重要とされ、水透過性が低いのが望ましいとされている。特に直接メタノール型燃料電池においては、メタノール透過性が低いものが必要とされている。また、化学的安定性や耐熱性も必要とされている。

本発明の燃料電池は、電解質として前記の高分子電解質膜を装着したものであり、この膜は、良好な電気伝導性ならびに低い水透過性（高い水遮蔽性）を満足するものである。また、製膜条件を選定することによって水透過性をコントロールでき、水透過性の低いものは、直接メタノール型燃料電池において好適に用いることができる。さらに、SPSを含む前記高分子電解質は、耐薬品性や耐熱性にも優れ、これらの面からも燃料電池の電解質膜として好適である。

この燃料電池に用いる電極活物質としては特に制限はなく、従来高分子電解質型燃料電池用の活物質として公知のもの、例えば白金触媒、白金-ルテニウム触媒のいはいはそれらを担体に担持したものを用いることができる。該高分子電解質膜と上記電極との接合法については特に制限はなく、公知の方法、例えば「電気化学」第53巻、第269ページ（1985年）に記載の化学メッキ法や、「エレクトロケミカル・サイエンス・アンド・テクノロジー（Electrochemical Science and Technology）」第135巻、第2209ページ（1988年）に記載のガス拡散電極の熱プレス接合法などを適用することができる。

【0019】

【実施例】

次に、本発明を実施例により、さらに具体的に説明するが、本発明は、これらの例によって何ら限定されるものではない。

実施例 1

アタクチックポリスチレン（数平均分子量 120,000）2.1g を、室温にて 1, 2, 4-トリクロロベンゼン 27 ミリリットルに溶解したのち、これに濃硫酸 1.0 ミリリットルを加えて 1 時間攪拌した。次いで、これにシンジオタクチックポリスチレン〔重量平均分子量 190,000、重量平均分子量／数平均分子量 M_w/M_n 比 1.9、出光石油化学社製シンジオタクチックポリスチレン（ニートポリマー）〕 2.1g を加え、150℃ に加熱還流して溶解させた。

次に、この溶液をガラス板上に流延塗布し、室温下で 24 時間風乾したのち水中でガラス板とキャスト膜を剥離させ、厚さ 120 μm の膜を作製した。なお、膜はイオン交換水中にて保存した。

得られた膜の含水率及びイオン交換容量を下記の方法により測定したところ、含水率は 61.9%、イオン交換容量は 1.54 ミリ当量/g であった。

<含水率の測定法>

膜をイオン交換水中に 24 時間以上浸漬したのち、表面の水分を拭き取り、重量 W_1 (g) を測定する。この膜を 120℃ で 4 時間乾燥したのち、重量 W_2 (g) を測定し、含水率 C (%) を以下の式より求める

$$C(\%) = [(W_1 - W_2) / W_1] \times 100$$

【0020】

1. 0 モル／リットル塩酸水溶液に膜を 24 時間浸漬したのち、膜を取り出しイオン交換水で表面を洗い、イオン交換水中に 30 分浸漬した。この洗浄と浸漬を 3 回繰り返した後、膜をイオン交換水中に 24 時間浸漬した。膜表面の水分を拭き取り、湿潤状態質量 W (g) を測定した。この膜を 3.0 モル／リットル塩化カリウム水溶液 150 ミリリットル中に入れ、0.1 モル／リットル水酸化カリウム水溶液を用いて滴定した。中和に要した水酸化カリウム水溶液の容積を V リットルとし、イオン交換容量 E (ミリ当量/g) を以下の式より求める。

$$E(\text{ミリ当量/g}) = 0.1 \times V / [W \times (1 - C/100)]$$

【0021】

実施例2及び3

1, 2, 4-トリクロロベンゼン60ミリリットルに、実施例1で用いたアタクチックポリスチレンを第1表に示す量加え、60℃に加熱し完全に溶解させた。これに濃硫酸を3.0ミリリットル加え1時間攪拌した。次いで、実施例1で用いたシンジオタクチックポリスチレンを第1表に示す量投入し、150℃で14時間加熱攪拌した。

次に、この溶液をガラス板上に流延塗布し、40℃のオーブンに投入し48時間放置した。乾燥後、40℃のメタノール中に浸漬し、ガラス板から剥離させた。得られた膜をイオン交換水でよく洗浄し、イオン交換水中に保存した。実施例1と同様に得られた膜の含水率及びイオン交換容量を測定した結果を第2表に示す。また、実施例3については、得られた膜の透水量及び膜の電気伝導性を下記の方法で測定した。その結果についても第2表に示す。

【0022】

＜透水量の測定方法＞

1. 0モル／リットル塩酸水溶液に膜を24時間浸漬したのち、膜を取り出しイオン交換水で表面を洗い、イオン交換水中に24時間浸漬した。この膜を透水量測定用セルに挟み両側のセルに均等にイオン交換水を満たし、静水圧をかけた状態にする。一方のセルに77-(g/cm²)の圧をかけ、他方のセルから排出される単位時間あたりのイオン交換水の量から透水量(g/h)を求めた。イオン交換水が透過する膜の面積は4.9(cm²)とした。

1. 0モル／リットル塩酸水溶液に膜を24時間浸漬したのち、膜を取り出しイオン交換水で表面を洗い、イオン交換水中に24時間浸漬した。その後0.5モル／リットル塩酸水溶液に膜を24時間浸漬した。この膜をセルに挟み、両側のセルに0.5モル／リットル塩酸水溶液を入れ、交流インピーダンス法によるインピーダンス測定(ヒューレットパッカード社製4192Aインピーダンスアナライザ)を行い、膜抵抗値から膜の電気伝導度(mS/cm)を求めた。周波数域は10kHz~10MHzとし、膜面積は4.9(cm²)、電極には直径

2 (cm²) の白金黒電極を用い、電極間距離は 6 (mm) とした。

【0023】

【表 1】

第 1 表

	実施例 2	実施例 3
アタクチックポリスチレン (g)	3.12	4.37
シンジオタクチックポリスチレン (g)	3.12	1.87

【0024】

実施例 4

アタクチックポリスチレンを 1.87 g、シンジオタクチックポリスチレンを 4.37 g とした以外は実施例 2 と同様に膜を作製した。得られた膜の含水率は 73.0% であった。

比較例 1

実施例 1 において、シンジオタクチックポリスチレンを使用しなかったこと以外は、実施例 1 と同様に実施したところ、水中で保存中にゲル化し、膜形状を保持することができなかった。

比較例 2

市販の純粋なアタクチックポリスチレン 3.12 g とシンジオタクチックポリスチレン 1.87 g を用いて、実施例 2 と同様に特性を測定した。結果を第 2 表に示す。

【0025】

【表 2】

第 2 表

	実施例 2	実施例 3	比較例 2
膜厚 (μm)	110	100	220
含水率 (%)	66.5	64.2	24.4
イオン交換容量 (ミリ当量/g)	1.54	2.03	1.55
透水量 (g/h)	—	0.07	0.12
電気伝導度 (mS/cm)	—	73.1	59.4

【0026】

【発明の効果】

本発明の高分子電解質は、水中での膜形状の保持性がよく、かつ長期安定性が良好で安価であり、燃料電池を始め、海水からの製塩や廃液からの酸の回収などに好適に用いられる。この高分子電解質からなる膜は、固体高分子型燃料電池の電解質として好適である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 燃料電池などに好適に用いられる長期安定性の良い安価な高分子電解質、それを製膜してなる高分子電解質膜及びこの高分子電解質膜を装着した燃料電池を提供すること。

【解決手段】 シンジオタクチック構造のポリスチレン類を少なくとも含み、かつイオン交換能を有する高分子電解質、これを製膜してなる高分子電解質膜及び該高分子電解質膜を装着してなる燃料電池である。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000183657]

1. 変更年月日 1995年 5月 1日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都港区芝五丁目6番1号
氏 名 出光石油化学株式会社
2. 変更年月日 2000年 6月30日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都墨田区横綱一丁目6番1号
氏 名 出光石油化学株式会社

特2000-137995

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[592256553]

1. 変更年月日

1996年 7月24日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都大田区石川町2-3-16-417

氏 名

谷岡 明彦